

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-107190  
(43)Date of publication of application : 20.04.1999

---

(51)Int.CI. D21H 19/10  
D21H 19/20

---

(21)Application number : 09-267620  
(22)Date of filing : 01.10.1997

(71)Applicant : NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD  
(72)Inventor : SATAKE HISAMI  
TAKANO TOSHIYUKI  
SATOU TAKAHIRO  
UEHORI YUKIKO

---

## (54) SURFACE-SIZING AGENT IMPROVED IN WATER ABSORPTION RESISTANCE AND PRINTING PAPER COATED WITH THE SAME SURFACE-SIZING AGENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface sizing agent extraordinarily good in high-speed coating and sizing properties (water-absorption resistance) by containing specific 3 ingredients or 2 ingredients as main components.

SOLUTION: The surface sizing agent contains following ingredients A, B and C or ingredients B and C as main component; the ingredient A: at least one water soluble polyacrylamide selected from a nonionic polyacrylamide, a cationic polyacrylamide and an amphoteric polyacrylamide, the ingredient B: an ammonium salt of a water soluble anionic copolymer obtained from a monomer having a hydrophobic substituent and a monomer having a carboxyl group, the ingredient C: at least one resin acid selected from dehydroabietic acid, abietic acid, dihydroabietic acid, pimamic acid, neopimamic acid, sopimamic acid, levopimamic acid and palustric acid acid or a rosin containing the above resin acid.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3303291  
[Date of registration] 10.05.2002  
[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-107190

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.CL<sup>6</sup>  
D 21 H 19/10  
19/20

識別記号

P I  
D 21 H 1/34A  
E

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平9-267620  
(22)出願日 平成9年(1997)10月1日(71)出願人 000183484  
日本製紙株式会社  
東京都北区王子1丁目4番1号  
(72)発明者 佐竹 寿巳  
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙  
株式会社中央研究所内  
(72)発明者 高野 俊幸  
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙  
株式会社中央研究所内  
(72)発明者 佐藤 淳廣  
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙  
株式会社中央研究所内  
(74)代理人 弁理士 河瀬 和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水抵抗性を改良した表面サイズ剤及びその表面サイズ剤を塗布した印刷用紙

## (57)【要約】

【課題】 吸水抵抗性を大幅に改善した表面サイズ剤及びそのサイズ剤を塗布した印刷用紙の提供。

【解決手段】 機能の異なる3成分(浸透を抑制でき、ゲートロールコーティング工適性を有する成分A、ゲートロールコーティング工適性をある程度有し、成分Aとイオン的結合性のある成分B、成分Bと疎水的結合性のある成分C)もしくは成分B並びに成分Cを配合した新規な表面サイズ剤。さらに、本新規表面サイズ剤を主成分とする塗工層として設けることによって、吸水抵抗性、表面強度、オッパリの改善された印刷用紙。

(2) 特開平11-107190

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に示す成分A、成分B及び成分Cからなる3成分、もしくは成分B及び成分Cからなる2成分を主体とする表面サイズ剤。

成分A：1) ニオイナヘキサメチルアクリルアミド  
2) カチオン性ポリアクリルアミド

3) 両性ポリアクリルアミド

上記1)～3)から、少なくとも一つ選ばれた水溶性ポリアクリルアミド

成分B：疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基を有するモノマーとの水溶性アニオニン性共重合体のアンモニウム塩

成分C：デヒドロアビエチン酸、アビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、ネオピマール、イソピマール酸、レボピマール酸、バラストリン酸から少なくとも一つ選ばれた樹脂酸、または前記樹脂酸を含むロシン

【請求項2】 印刷用紙原紙に、請求項1記載の成分A、成分B及び成分Cからなる3成分、もしくは成分B及び成分Cからなる2成分を主体とする表面サイズ剤を含有した塗工層を設けた印刷用紙。

【請求項3】 新聞印刷用紙原紙に、請求項1記載の成分A、成分B及び成分Cからなる3成分、もしくは成分B及び成分Cからなる2成分を主体とする表面サイズ剤を含有した塗工層を設けた新聞印刷用紙。

【請求項4】 請求項2記載の印刷用紙において、表面サイズ剤を構成する成分の一つである成分Aが、第3級アミン基及び/または第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性、あるいは両性ポリアクリルアミドであることを特徴とする表面サイズ剤。

【請求項5】 請求項3記載の新聞印刷用紙において、新聞印刷用紙原紙が坪量37g/m<sup>2</sup>～43g/m<sup>2</sup>の範囲に軽量化したものであって、表面サイズ剤を構成する成分の一つである成分Aが、第3級アミン基及び/または第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性、あるいは両性ポリアクリルアミドであることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項6】 請求項3記載の新聞印刷用紙において、新聞印刷用紙原紙が坪量37g/m<sup>2</sup>～43g/m<sup>2</sup>の範囲に軽量化し、且つ炭酸カルシウムを内添したものであって、表面サイズ剤を構成する成分の一つである成分Aが、第3級アミン基及び/または第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性、あるいは両性ポリアクリルアミドであることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項7】 請求項3記載の新聞印刷用紙が、新聞印刷用紙原紙が坪量37g/m<sup>2</sup>～43g/m<sup>2</sup>の範囲に軽量化

【請求項8】 請求項1あるいは請求項4のいずれかに記載の表面サイズ剤において、表面サイズ剤を構成する成分の一つである成分Bが、スチレン系モノマーとアクリル酸系モノマーとのアンモニウム水溶性アニオニン性共重合体であることを特徴とする表面サイズ剤。

【請求項9】 請求項6記載の新聞印刷用紙において、表面サイズ剤を構成する成分の一つである成分Cの主成分が、アビエチン酸またはデヒドロアビエチン酸であることを特徴とする新聞印刷用紙。

10 【請求項10】 請求項3、請求項5、請求項6、あるいは請求項7のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、表面サイズ剤を構成する成分A、成分B及び成分Cの比率(固形分重合比)が、A:B:C=0～80:95～20:1～10の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項11】 請求項3、請求項5、請求項6、請求項7、あるいは請求項8のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、点滴吸水度(Japan TAPPI No.33に準拠、滴下水量1μlで測定)が20秒～100秒の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙の製造方法。

20 【請求項12】 請求項3、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、あるいは請求項9のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、接触角(滴下水量5μlで1秒後に測定)が80度～95度の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項13】 請求項3、請求項5、請求項6、請求項7、請求項9、あるいは請求項10記載のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、表面サイズ剤の塗布量が、0.1g/m<sup>2</sup>～0.3g/m<sup>2</sup>(片面当たり)の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

30 【請求項14】 請求項1あるいは請求項4記載の表面サイズ剤において、表面サイズ剤のpHが9～11の範囲であることを特徴とする表面サイズ剤。

【請求項15】 請求項3、請求項5、請求項6、請求項7、請求項9、請求項10、請求項11、あるいは請求項12記載の新聞印刷用紙において、表面サイズ剤をゲートロールコーラー方式で塗工することを特徴とする新聞印刷用紙。

## 【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高速塗工適性があり、吸水抵抗性などを大幅に改善することができる新規な表面サイズ剤及びその表面サイズ剤を塗布した印刷用紙、特に、新聞印刷用紙に関する。

【0002】

(3)

特開平11-107190

3

【0003】特に、新聞印刷用紙（新聞用紙、新聞巻取紙）は、一般的に、機械バルブや脱墨バルブ（以下、「脱墨バルブ」を「DIP」と略す。）を主体とする紙であり、中・下級紙に分類される紙でありながら、他方では、新聞印刷は、指定された時間帯の指定された時間内に、指定された部数を確実に印刷しなければならず、一般印刷用紙以上に厳しい品質を要求される紙である。この点では、新聞印刷用紙は、特殊な紙であり、紙の分類上も独自な分類がされている。最近の新聞印刷用紙は、軽量化、DIPの高配合化などが求められており、これらの点によるマイナス面を克服しながら、各種の改良を行う必要がある。そのような意味からすると、新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙の改良とは、かなり次元の異なる厳しいものとなっている。

【0004】新聞印刷についても、近年、各種の要求（例えば、印刷の高速化の要求、カラー紙面の要求、多品種印刷の要求、自動化の要求など）の点から、新聞印刷へのコンピューターシステム導入の時期と相まって、凸版印刷からオフセット印刷への転換が急速に進んできている。

【0005】このオフセット印刷の普及は、新聞印刷用紙に対して、凸版印刷用の新聞印刷用紙とは異なった品質を要求している。例えば、(1) 湿潤強度があり、水切れなどがないこと、(2) 吸水抵抗性が適度に保たれていること、(3) 脫離強度（ネッパリ）が小さいこと、(4) 紙粉の発生がないこと、などの品質である。要求されている品質の中でも、特に、吸水抵抗性の保持、言い換えればサイズ性のコントロール（言い換えれば、吸水抵抗性の付与）は、重要な課題となっている。

【0006】しかし、機械バルブの含有率が高い新聞印刷用紙と、機械バルブの含有率が低く、広葉樹晒クラフトバルブ（以下、「広葉樹晒クラフトバルブ」を「LBKP」と略す。）の含有率が高い一般印刷用紙とは、吸水抵抗性のコントロール（言い換えれば、吸水抵抗性の付与）の難易度は異なる。機械バルブの含有率が高い場合、紙の紙面状態は粗であるのに対してLBKPは密である。また、密である紙面は外添サイズの塗布量が少なくとも済むが、粗である紙面は外添サイズの塗布量が多くなると考えられる。

【0007】一般印刷用紙では、吸水抵抗性のコントロールは、例えば、サイズ剤などの薬品を内添する方法（内添サイズ）、あるいは外添する方法（塗工即ち外添サイズ）により、行われている。内添とは、いわゆるウェットエンドで、バルブスラリー中に薬品を添加し、抄紙と同時に紙内部に薬品を含有させる方法のことであ

10

4

【0008】内添用のサイズ剤としては、酸性抄紙の場合、強化ロジンサイズ剤、エマルジョンサイズ剤、合成系サイズ剤などが、中性抄紙の場合、アルキルケンタダイマー（AKD）、アルケニルコハク酸無水物（ASA）などが知られている。また、特開昭60-88196号公報、及び特開平4-363301号公報などには、カチオン化デンプンとアルキルケンタダイマーから成るサイズ剤が開示されている。

【0009】また、外添用のサイズ剤（表面サイズ剤とも呼ばれる。）としては、ステレン／マレイン酸系共重合体、ステレン／アクリル酸系共重合体などのアニオン性ポリマー；ロジン、トル油及びタル酸などのアルキド樹脂ケン化物、石油樹脂とロジンのケン化物などのアニオン性低分子化合物；ステレン系ポリマー、イソシアネート系ポリマーなどのカチオン性ポリマーなどが知られている。これらは、一般印刷用紙やインクジェット用紙などLBKPの含有率が高い用紙を対象にしており、要求される吸水抵抗性の程度や抄紙条件が異なる。またSchultz,W.S.等によって水素化もしくは、不均化、部分的にエスチル化した強化ロジンをエマルジョン化剤として消泡カゼインを、乳化剤としてカチオン化鐵粉を使用したことに特徴のある内添サイズ剤及び表面サイズ剤についてUSP4,983,257に記載している。

【0010】これに対し、一般に新聞印刷用紙における吸水抵抗性コントロールは、機械バルブの含有率が高いので、サイズ剤、耐水化剤などの薬品の内添により対処しているのが現状である。

【0011】しかしながら、新聞印刷用紙における吸水抵抗性コントロール対策のうち、一般印刷用紙でも用いられているサイズ剤などの薬品を内添する方法（内添サイズ）は、(1) 薬品を低濃度バルブスラリーに添加する必要がある、(2) バルブシートへの薬品の定着量が一定しない（薬品の定着量が低い。）、(3) 通常、複数の抄紙機が共通の循環白水を使用しているため、吸水抵抗性を必要としない抄紙を平行して行うことができない、(4) 歩留まり向上剤の効果が安定しない。歩留まりを強化するとDIP系の着色異物をなどもシートに紛り込んでしまう、(5) 吸水抵抗性が経時変化する、(6) 中性化及び軽量化した新聞高速抄紙では、内添サイズ剤の歩留まりが低下する傾向があり、吸水抵抗性を持たせることが難しい、(7) DIPを80%以上含有する新聞印刷用紙の1000m/min以上の高速抄紙では、内添サイズ剤の歩留まりが低下する傾向があり、吸水抵抗性を持たせることが難しい、など多くの問題点があり、薬品の添加量のコントロールが難しく、状況に応じて内添サイズ剤及び歩

(4)

特開平11-107190

5

質、操業性などの面から問題があった。

【0013】また、原料配合を変更することは、実機では原料の大きな変動などがあり、一時的対応策としてはともかく、長期的対応策としては、不適当であった。特に中性化及び軽量化の高遅紗紙において、品質を従来の新聞用紙と同じに維持、または向上させることは、新聞紙製造メーカーにとって重要な技術課題である。

【0014】また、新聞印刷用紙のサイズ性コントロール対策として、薬品を外添する方法、言い換れば、一般印刷用紙で用いられている表面サイズ剤を外添する方法(外添サイズ)の適用も考えられるが、実際にはコストの面からみて十分な吸水抵抗性効果が得られない問題があり、本格的に実用化されていない。例えば、酸化銀粉を新聞印刷用紙原紙に、塗布量 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲で塗布しても、その塗工品の吸水抵抗性は、後述の点滴吸水度法でバラツキがあり、数十秒程度であり問題があった。

【0015】新聞印刷用紙への表面処理剤の塗工は、経済的な側面から、オンマシーン塗工が一般的であり、高速塗工が可能な被膜形成転写方式であるゲートロールコーラーが用いられているのが普通である。このゲートロールコーラー方式の特徴は、例えば、紙パルプ技術誌Vol.43, No.4(1989)p36、紙パルプ技術タイムスVol.36, No.12(1993)p20などに簡単にまとめられているが、一般印刷用紙で用いられている従来型?ロールサイズプレス方式と比較して、塗工液を紙表面にとどめることができあり、紙表面の改良に効果的である点にある。すなわち、?ロールサイズプレス方式では、原紙は、塗工液のポンド(液留り)中を通過するため、塗工液の原紙への浸透が非常に大きいのに対し、ゲートロールコーラー方式では、塗工液があらかじめ被膜を形成し、その膜が転写されるため、塗工液の原紙への浸透があまり起こらない。そのため、ゲートロールコーラー方式では、塗工材料が原紙表面にとどまる傾向があることを記載している。

【0016】しかしながら、特開平8-232193に開示されている?成分からなるイオン的なコンプレックスを紙表面に形成する吸水コントロール組成物をゲートロールコーラー方式によって塗工する場合でも、点滴吸水度が10秒以下の未サイズの機械バルブの含有率が高い新聞印刷用紙原紙の場合、塗布量を片面で $0.3 \text{ g/m}^2$ 以下では、塗工液が原紙に浸透することを完全に抑制し、理想的な吸水抵抗性のバリアを原紙表面に作ることができないことが、実験的に明らかになった。表面のみに塗工され易い表面サイズ剤を、ゲートロールコーラー方式による塗工によっても、低塗布量では十分なサイズ効果(吸

入を形成させた紙力増強剤を、バルブスラリーに添加する方法が記載されている。しかしながら、この方法は、あくまでも薬品をバルブスラリーに内添する方法であり、また吸水抵抗性の向上を目的としたものではない。目的も方法も異なる。また、特開昭60-119297号公報などにも、アニオン型疎水性サイズ剤とカチオン型保持剤による紙のサイズ方法がされている。しかしながら、この方法も、薬品を内添する方法であり、前述のような内添に伴う諸問題を解決することはできない。

- 10 【0018】一方、特開昭52-148211号公報、特開昭55-118995号公報、特開平3-54609号公報などに、アニオン性樹脂及びカチオン性樹脂を含有する塗布液を用いた表面サイシング方法などが開示されている。特開昭52-148211号公報では、アニオン性樹脂及びカチオン性樹脂を含有する塗布液を用いた段ボール用強化中芯紙の製造方法について記載されている。しかしながら、この方法は、主として、圧縮強度、および剛度の改良を図ったものであり、特に、吸水抵抗性の向上を目的としたものではない。また、この公報の実施例では、薬品の塗布量も20  $10 \text{ g/m}^2$ 程度であり、一般印刷用紙に適応されるには、ほど遠いレベルである。特開昭56-118995号公報では、例えば、酸化銀粉、塩化ビニリデン/アクリルアミド共重合体及びポリエチレンイミンから成る表面サイズ剤を用いる耐油紙の製造方法が記載されている。しかしながら、耐油紙が、油に対する抵抗性が求められる紙であるのに対し、本発明の印刷用紙は、オフセット印刷における高速印刷に対応して、インク(言い換れば、油)に対しての吸収性が求められる紙であり、全く正反対の技術である。また、特開昭56-118995号公報では、ケテン?疊体、カチオン化銀粉及びアニオン性重合体の3者から成る表面サイシング剤が開示されているが、この表面サイシング剤では、摩擦係数の低下の問題がある。
- 30 【0019】USP4,983,257では、ロシン、カチオン化銀粉の2者から成る表面サイシング剤が開示されているが、この表面サイシング剤では、高遅塗工性が悪く、ミストや泡の発生の問題がある。
- 40 【0020】さらに、特開昭62-122781号公報及び特開昭62-145674号公報などには、塩基性ポリマーと酸性ポリマーとのポリマーコンプレックスを含有するインク受容層を有するインクジェット記録用被記録材が開示されている。しかし、これらの公報では、両ポリマーは、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒に溶解して、塗布液としているため、機械バルブの含有率の高い印刷用紙に適応するのは困難である。また、インクジェット用紙は

(5)

特開平11-107190

7

明で求めている吸水抵抗性とは、異なる要求である。高速塗工適性があり、吸水抵抗性などが大幅に改善することが可能な表面サイズ剤及びその表面サイズ剤を塗布した印刷用紙、特に、新聞印刷用紙は存在しなかった。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明では、高速塗工適性並びにサイズ性（吸水抵抗性）を大幅に改善した表面サイズ剤、及びその表面サイズ剤を塗布した印刷用紙、特に低塗布量においても100秒以上の点滴吸水度を有する新聞印刷用紙の提供を課題とした。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記課題は、下記の成分A、成分B及び成分Cの3成分、もしくは成分B及び成分Cの2成分を主体とする高速塗工適性の優れた新規な表面サイズ剤によって達成された。さらに、本発明者らは、機械パルプの含有率が高い印刷用紙原紙上に、この高性能の表面サイズ剤を含有した塗工層を設けることにより、低塗布量でも十分なサイズ効果（吸水抵抗性の付与効果）が得られる事を見出し、本発明の課題を解決した。

成分A：1)ノニオン性ポリアクリルアミド  
2)カチオン性ポリアクリルアミド  
3)両性ポリアクリルアミド

上記1)～3)から、少なくとも一つ選ばれた水溶性ポリアクリルアミド

成分B：疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基を有するモノマーとの水溶性アニオン性共重合体のアンモニウム塩

成分C：アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、ネオピマール、イソピマール酸、レボピマール酸、バラストリン酸から少なくとも一つ選ばれた樹脂酸若しくは前記樹脂酸を含むロジン  
【0023】この方法は、一般印刷用紙にも適用可能であるが、とりわけ機械パルプの含有率が高い新聞印刷用紙の場合に少々効果があるので有効である。以下、新聞印刷用紙について説明する。

【0024】新聞印刷用紙原紙に、成分A、B、Cを各々単独で塗工しても、吸水抵抗性的改良、表面強度の向上、高速塗工適性的改善、及びネットバリの改善（剥離性の改善）はできなかった。同様に本発明以外の組成である成分A、Bまたは成分A、Cの組み合わせの2成分だけでは、サイズの効果、塗工適性が不十分である。特に成分A、Cの組み合わせは、流動性が変化してゲル化する。

【0025】具体的には、成分A、すなわちノニオン性

8

することはできなかった。

【0026】また、成分Bを単独に塗工しても、表面強度を補強する効果がほとんどなく、泡の発生が多く、また塗布量を多くしないと50秒以上の吸水抵抗性は、得られなかった。

【0027】さらに、成分A、Bの組み合わせでは、内添並みに経済的な添加量即ち塗布量では吸水抵抗性は不十分であり、塗工品の剥離強度（ネットバリ）は高く問題があり、成分A、Cの組み合わせでは、ゲル化しやすく塗工液としては問題がある。

【0028】すなわち、本発明の組成である成分A、B、Cの3成分の組み合わせにおいて、特に、外添用の表面サイズ剤として大幅に吸水抵抗性、表面強度を高めることができる。また、成分B、Cの2成分の組み合わせでは、3成分の組み合わせに比べ、表面強度の向上は顕著ではないが、大幅に吸水抵抗性を高めることができる。

【0029】さらに、本発明者らは、機械パルプの含有率が高い印刷用紙、または新聞印刷用紙原紙に、成分A、成分B及び成分Cの3成分、もしくは成分B及び成分Cの2成分から成る表面サイズ剤を秒紙速度500m/分～1800m/分で外添塗工する方法により、吸水抵抗性を改良し、高速塗工適性があり、かつ表面強度と剥離性をバランスよく改良した印刷用紙、新聞印刷用紙が得られることを見出だし、本発明を完成するに至った。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の表面サイズ剤で用いられる成分Aは、カチオン性を有する水溶性ポリアクリルアミド（以下、「ポリアクリルアミド」を「PAM」と略す。）であり、ノニオン性PAM、カチオン性PAM、両性PAMが含まれる。

【0031】成分Aとして使用されるノニオン性PAMとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド（ここで、（メタ）はメタがある場合も含むという表示として使用し、「（メタ）アクリルアミド」とは、「メタアクリルアミド及び/またはアクリルアミド」を意味する。以下、同様とする）の直合体、あるいは共重合体、（メタ）アクリルアミドと共重合可能なノニオン性モノマーと（メタ）アクリルアミドの共重合体などが挙げられる。これらのPAMは、本質的にはノニオン性であるが、一部のアミド構造がアミディニウム（-CONH<sub>2</sub>）の形で存在し、若干の弱いカチオン性を帯びているとされている。それ故、ノニオン性PAMでも、本発明において、成分Aとして、使用することが可能である。

【0032】また、成分Aとして用いられるカチオン性

(6)

特開平11-107190

9

単位を有するPAMがよい。また、基本的に、カチオン性モノマー単位以外にアニオン性モノマー単位を含有していないPAMが、カチオン性PAMであり、他方、カチオン性モノマー単位以外にアニオン性モノマー単位も有するPAMが両性PAMである。

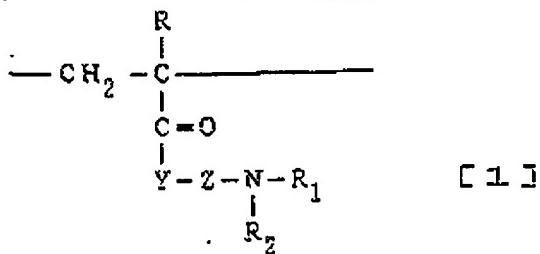
\*

10

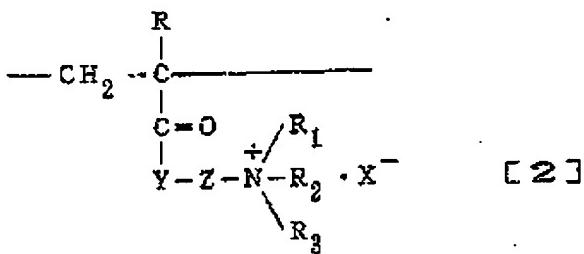
\*【0033】カチオン性モノマー単位について、具体的に言及すれば、一般式【1】及び【2】で表されるモノマー単位が、さらに好ましい。

【0034】

【化1】



【化2】



(ここで、Rはメチル基、あるいは水素原子を表す。YはNH、あるいは酸素原子を表す。乙は、CH<sub>2</sub>、CH(OH)CH<sub>2</sub>、あるいは炭素数1～4個のアルキレン基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1～18個のアルキル基、ベンジル基、あるいは水素原子を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は同一でも、異なっていてもよい。Xイオンは陰イオンを表し、ハロゲン原子イオン（塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなど）、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン（メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなど）、アルキルスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。）

【0035】カチオン性モノマー単位をPAMに導入する方法としては、例えば、(a) 各種PAMをマンニッヒ反応を利用して変性させる方法、(b) 各種PAMをホフマン分解反応を利用して変性させる方法、(c) 第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーを共重合させる方法、(d) 第3級アミン基を有するモノマーを共重合させた後、アルキル化、アリール化などの反応により、第4級アンモニウム塩基に変換する方法などが挙げられる。

【0036】例をあげると、(c) の共重合させる方法では、例えば、(メタ) アクリルアミドとカチオン性モノマー（第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム塩

【0037】この方法において、用いられる第3級アミン基を有するモノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノブロビル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノヒドロキシプロビル（メタ）アクリレート、N-メチル,N-エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジフェニルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノブロビル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、2-メチル-5-ビニルビリジンなどが挙げられる。

【0038】一方、この共重合法において、使用可能な第4級アンモニウム塩基を有するモノマーとしては、(メタ) アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシエチルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリルアミドプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、

(7)

特開平11-107190

11

【0039】また、この共重合させる方法では、本発明に支障のない範囲で、さらに、(メタ)アクリルアミド、あるいは上述のカチオン性モノマーと共重合可能なモノマーを使用してもよい。すなわち、本発明では、成分Aとして、(メタ)アクリルアミドとカチオン性モノマーと後述の共重合可能なモノマーの共重合体を使用する場合もある。

【0040】この方法で使用される共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、ブタジエン、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、イソブレン、プロピレン、酢酸ビニル、ビニルカルバゾール、ビニルビロリドン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、N-メチロール化(メタ)アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、エチレンジ(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、クロトン酸、アリルグリシルエーテル、グリシル(メタ)アクリレート、エチレンスルホネートのナトリウム塩、p-スチレンスルホネートのナトリウム塩、ビニルベンジルスルホニウム塩、ビニルベンジルホスホニウム塩などが挙げられる。これらのモノマーのうち、アクリル酸、イタコン酸などのアニオン性モノマーを使用すれば、両性PAMを得ることが可能である。

【0041】(d)の第3級アミン基から第4級アンモニウム塩基への変換する方法において、用いられるアルキル化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル、臭化ベンジルなどが挙げられる。

【0042】成分Aの役割は、成分B、Cのイオン的保持能、高速塗工適性及び表面強度の向上である。

【0043】成分Aとして用いられるPAMは、吸水抵抗性コントロール(吸水抵抗性付与)の点では、ノニオン性PAMよりカチオン性PAMおよび両性PAMが好ましく使用される。というのは、ノニオン性PAMでは、一部に存在するアミディニウム構造に由来するカチオン性が微弱であるため、吸水抵抗性付与効果が小さいからである。また、カチオン性PAMおよび両性PAMにおいて、そのカチオン性モノマー単位の比率は、0.1モル%以上であることが望ましい。カチオン性モノマー単位の比率が0.1モル%未満の場合、吸水抵抗性コントロールの効果が若干弱くなる傾向がある。さらに、カチオン性PAMと両性PAMを比較すると、高い吸水抵抗性を得たい場合は、カチオン性PAMがより好ましい。

12

【0045】本発明では、成分Aとして、1種類のPAM単独で用いてもよいし、2種類以上のPAMを混合して用いてもよい。

【0046】本発明の成分Aとして使用するPAMの重合平均分子量は、20万～400万の範囲にあることが適当である。PAMの平均分子量が20万より小さい場合、そのようなPAMは、十分な被膜形成を行えず、吸水抵抗性付与及び表面強度向上効果が不十分である。他方、PAMの平均分子量が400万より大きい場合、そのようなPAMは、粘性が高くなり、操業上の問題を生じる恐れがあり、塗工品の剥離性にも満足の行かない結果となる。用いられるPAMの平均分子量については、一般的に、吸水抵抗性付与及び表面強度の点から考えれば、

“平均分子量が高い”ことが好ましいが、塗工品の剥離性の点では、逆に、“平均分子量が低い”ことが好ましいと考えられる。そのため、PAMの平均分子量は、前述の範囲内で、要求される仕様に応じて、適宜、決定すればよい。吸水抵抗性、表面強度及び剥離性の3者について総合的に考えた場合、用いられるPAMの平均分子量は、50万～200万の範囲が好ましく、さらに望ましくは、70万～120万の範囲である。

【0047】本発明の表面サイズ剤で用いられる成分Bは、疎水性置換基を有するモノマーとカルボキシル基を有するモノマーとの水溶性アニオン性共重合体のアンモニウム塩である。

【0048】疎水性置換基としては、炭素数6個以上の置換基であればよく、特に限定されるものではない。塗工材料の泡立ちの問題、求められる吸水抵抗性の程度などに応じて、適宜決定すればよい。疎水性置換基として、例えば、炭素数6個以上のアルキル基、炭素数6個以上のアルケニル基、炭素数6個以上のシクロアルキル基、炭素数6個以上のアリール基、あるいは炭素数7個以上のアラルキル基などが挙げられる。

【0049】疎水性置換基を有するモノマーとしては、例えば、スチレン系モノマー(例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、シアノスチレンなど)、オレフィン系モノマー(例えば、ヘキセン、オクテン、デセンなど)、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、などが挙げられる。このようなモノマーについては、“高分子学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」培風館(1986)”などに詳しく述べられている(スチレン系モノマーについては、P.47の表5-1、オレフィン系モノマーについては、P.2の表1-1、アクリル酸エステルについては、P.105の表14-1、マレイン酸エステルについては、P.162の表14-1などに

(8)

特開平11-107190

13

エチルアクリル酸、3-*tert*-ブチルアクリル酸など)、マレイン酸系モノマー(例えば、マレイン酸、メチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸など)などが挙げられる。

【0051】この成分Bにおいて、疎水性置換基を有するモノマーとカルボキシル基を有するモノマーの比率は、90:10~40:60の範囲が望ましい。疎水性置換基を有するモノマー、及びカルボキシル基を有するモノマー、各々、少なくとも1種類以上用いればよい。

【0052】また、成分Bでは、本発明に支障のない範囲で、上述の疎水性置換基を有するモノマー及び/またはカルボキシル基を有するモノマー、と重合可能なアニオン性、あるいはノニオン性モノマーと少量共重合させてもよい。

【0053】この成分Bの製造方法としては、例えば、水溶液重合法、溶媒重合法、逆相乳化重合法、沈殿重合法、懸濁重合法などの方法を挙げることができる。

【0054】成分Bは、アニオン性疎水性ポリマーであり、その酸価が50~500の範囲にあることが好ましく、さらに限定するならば、100~300の範囲にあることが望ましい。酸価が50より小さい場合、その共重合体は、水溶性が十分でなく、かつ成分Aとの相互作用が弱く、そのため好ましくない。また、酸価が500より大きい場合、その共重合体は、アニオン性が強すぎて、好ましくない。

【0055】さらに、成分Bは、0.1万~100万程度の重量平均分子量であればよく、さらに望ましくは0.1万~10万の範囲が望ましい。分子量が0.1万より小さい場合、この共重合体が十分な候膜形成を行えず、表面強度及び吸水抵抗性コントロールの点で好ましくない。他方、分子量が100万より大きい場合、塗工液の高粘度などに由来する操業上の問題を生じる恐れがある。

【0056】成分Bとして用いられる共重合体は、具体的に述べると、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/マレイン酸半エステル共重合体、スチレン/マレイン酸/マレイン酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -オレフィン/マレイン酸共重合体、オレフィン/アクリル酸共重合体などのアンモニア塩を挙げることができる。これらの中でも、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体及び $\alpha$

(14)

ウム塩が望ましく、両者を比較した場合は、スチレン/アクリル酸共重合体のアンモニアウム塩が最も望ましい。

【0057】本発明で使用する成分Cとしては、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ビマール酸、ネオビマール、イソビマール酸、レボビマール酸、パラストリン酸から少なくと一つ選ばれた樹脂酸であり、これらの混合物であってもよい。また、本発明で言うところロジンとは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の未精製ロジンを精製処理したもので、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ビマール酸、ネオビマール、イソビマール酸、レボビマール酸、パラストリン酸などの樹脂酸を主成分とする物を言う。

【0058】本発明の表面サイズ剤は、前述したように、成分A、B及びCの3成分、もしくは成分B及びCの2成分を主体として構成される。この組成物の各成分の比率(重合比)は、製造される新聞印刷用紙に対して、求められる吸水抵抗性の程度、剥離性の程度、あるいはこの組成物の塗布量にも依存するため、必ずしも限定できるものではない。しかしながら、あえて限定すれば、成分A、成分B、成分Cの比率(A:B:C)が、9~80:95~20:1~10の範囲、成分B、成分Cの比率(B:C)が、100:1~10の範囲にあればよく、経済性も考慮すると、さらに望ましくは、A:B:C=40~60:60~40:3~7の範囲がよい。成分Aの比率が0の場合でも吸水抵抗性を改善することができるが、表面強度はそれほど向上されない。

【0059】本発明で用いられる表面サイズ剤は、基本的に、成分A、成分B及び成分Cの3成分、もしくは成分B及び成分Cの2成分から構成されればよく、成分Cが比較的少量でサイズ性や剥離性に有利に働くためか、後述の塗布量領域では、本発明の表面サイズ剤だけでも良好なサイズ性和剥離性を得ることが可能である。

【0060】本発明の表面サイズ剤は、基本的に、他のバインダー的な成分を併用する必要はないが、本発明に支障のない範囲(例えば、剥離性に対して差支えない範囲)で、そのような成分を少量含有させる場合もある。他のバインダー的な成分として、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類；スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル酸エステル共重合体などのラテックス類；完全ケン化PVA、部分ケン化PVA、アミド変性PVA、カルボキシ変性PVA、スルホン酸変性PVAなどのPVA類；アニオン性PAMなどのPAM類；シ

(9)

特開平11-107190

15

【0061】また、本発明の表面サイズ剤は、本発明に影響のない範囲で、防腐剤、消泡剤、紫外線防止剤、退色防止剤、螢光増白剤、粘度安定化剤、防滑剤などの助剤や填料を含有してもよい。

【0062】さらに、本発明者らは、機械パルプの含有率が高い印刷用紙、または新聞印刷用紙原紙に、上述した成分A、成分B、成分Cの3成分、もしくは成分B、成分Cの2成分から成る表面サイズ剤を含有する塗工層を設けることにより、吸水抵抗性を改良し、かつ表面強度と剥離性をバランスよく改良した印刷用紙、新聞印刷用紙が得られることを見出だした。

【0063】本発明では、対象となる原紙は、必ずしも、新聞印刷用紙原紙に限定されるものではないが、新聞印刷用紙原紙の場合に、本発明の効果が顕著に認められるので、以下に言及する。

【0064】本発明で用いる機械パルプの含有率が高い印刷用紙及び新聞印刷用紙原紙は、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、セミケミカルパルプなどのメカニカルパルプ(MP)、クラフトパルプ(KP)に代表されるケミカルパルプ(CP)およびこれらのパルプを含む故紙を脱墨して得られる脱墨パルプ(DIP)及び抄紙工程からの粗紙を離解して得られる回収パルプなどを、単独、あるいは任意の比率で混台したものである。特に機械パルプの含有率が30%以上の印刷用紙、電話帳用紙もしくは新聞印刷用紙原紙に用いたときに有効である。機械パルプの含有率の高い印刷用紙において、本発明の効果が顕著なのは、坪量37g/m<sup>2</sup>～43g/m<sup>2</sup>未満に抄造した原紙である。坪量45g/m<sup>2</sup>以上の原紙の場合、その原紙は、表面強度を十分に持っていると考えられ、またオフセット印刷時における湿し水に起因する用紙の寸法変化、あるいは強度低下も無視できる程度であると考えられるので、必ずしも、薬品の外添により吸水抵抗性、および表面強度の両者を同時に改良する必要はない。

【0065】一方、本発明で用いる原紙のDIPの配合率については、任意の範囲(0～100%)で配合すればよい。最近のDIPの高配合化の流れからすると、30～100%の範囲がより好ましい。

【0066】この新聞印刷用紙原紙は、必要に応じて、塗料としてホワイトカーボン、クレー、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、合成樹脂塗料(塗化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、スチレン/ブタジエン系共重合体系樹脂など)などを添加できる。特に中性抄紙においては、炭酸カルシウムが有効である。また、ポリアクリラミ

16

ミド/アクリル酸ナトリウム共重合物などのろ水性/歩留まり向上剤；硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、紫外線防止剤、退色防止剤などの助剤などを含有してもよい。しかしながら、これらの薬剤の添加量は、本発明の表面サイズ剤の吸水抵抗性のコントロールを損なわない範囲で行う必要がある。この原紙の物性は、オフセット印刷機で印刷できるものである必要があり、通常の新聞印刷用紙程度の引張り強度、引裂き強度、伸びなどの物性を有するものであればよい。

【0067】また、この新聞印刷用紙原紙は、内添サイズを施した原紙を用いてもよい。しかしながら、本発明では、前述したような内添に伴う問題を解決する意味もあるので、どちらかと言えば、内添サイズを施していない原紙を用いた方が、本発明の効果をより發揮させることができるとができる。すなわち、本発明の表面サイズ剤の外添により、内添サイズを行わなくとも、内添サイズと同程度、もしくはそれ以上の吸水抵抗性を付与させることが可能である。例えば、本発明の表面サイズ剤は、後述の点滴吸水度法で、10秒未満の新聞印刷用紙において、十分に適用可能である。

【0068】また、本発明の新聞印刷用原紙は、酸性の新聞印刷用原紙であってもよいし、中性あるいはアルカリ性の新聞印刷用原紙であってもよい。

【0069】新聞印刷用紙のような吸水抵抗性の低い用紙の紙面の吸水抵抗性の評価方法として、2つの方法が知られている。1つの方法は、Japan TAPPI No.33に規定した点滴吸水度法である。この方法は、紙面に水1μlを滴下し、水滴が紙面に吸収されるまでの時間を測定する方法である。もう1つの方法は、接触角を測定する方法(接触角法)であり、本発明では、水5μlを滴下し、一定時間(5秒)経過後の水滴の接触角を測定する方法とした。吸水抵抗性が高い(耐吸水抵抗性である)ほど、点滴吸水度法では、吸収時間が長くなり、接触角法では、接触角が大きく、また長時間保持される。

【0070】本発明の表面サイズ剤を含有する塗工層を、新聞印刷用紙原紙に設けることにより、点滴吸水度法で、例えば、10秒から1000秒にわたる広い範囲で吸水抵抗性を制御することが可能である。また接触角法で言うと、前述の方法で、例えば、接触角が75～95度の範囲で吸水抵抗性をコントロールすることができる。すなわち、製造される新聞印刷用紙の吸水抵抗性は、本発明の組成物の各成分の種類、各成分の配合比、組成物の塗布量などを変化させることにより、所定の吸水抵抗性に、自由にコントロールすることが可能である。

【0071】製造される新聞印刷用紙の吸水抵抗性の程

(10)

特開平11-107190

17

【0072】本発明の吸水抵抗性の改良された印刷用紙（特に、新聞印刷用紙）は、印刷用紙原紙の片面、あるいは両面に、本発明の表面サイズ剤をオンマシン塗工機により外添することにより製造される。

【0073】本発明の表面サイズ剤の塗布量は、製造される印刷用紙に対して求められる吸水抵抗性の程度に応じて決定されるべきであり、特に限定されるものではないが、吸水抵抗性付与の観点からすれば、本発明の組成物は、その塗布量（言い換えれば、成分A、成分B及び成分Cの固形分量の合計）が $0.05\text{ g}/\text{m}^2 \sim 2.0\text{ g}/\text{m}^2$ （片面当たり）の範囲で、有効にその効果を發揮する。塗布量が $0.05\text{ g}/\text{m}^2$ 未満では、本発明の組成物が十分なパリヤー層を形成できないためか、吸水抵抗性を改良することができない。他方、塗布量を $2.0\text{ g}/\text{m}^2$ より高くしても、例えば、著しく剥離性が悪化する（ネッパリ現象が生ずる。）などの問題が生じる。また、コスト的にも不経済である。新聞印刷用紙への適用を考えた場合、前述したように、吸水抵抗性付与、高遠塗工適性、表面強度向上、および剥離性などをバランスよく改良することが必要であり、これらの4者を総合的に考慮すれば、本発明の表面サイズ剤の塗布量（言い換えれば、成分A、成分B及び成分Cの固形分量の合計）は、 $0.1\text{ g}/\text{m}^2 \sim 0.3\text{ g}/\text{m}^2$ （片面当たり）の範囲が最も望ましい。

【0074】本発明の表面サイズ剤は、塗工機として、ゲートロールコーティング、ブレードロッドメタリングコーティングなどの被膜転写型のコーティングを用いるのが好ましく、特に、ゲートロールコーティングを用いる方式の時、その効果を大きく発揮する。すなわち、前述したように、従来用いられている表面サイズ剤は、ゲートロールコーティング方式では、十分な吸水抵抗性付与効果や高遠塗工適性が得られない欠点があったが、本発明の表面サイズ剤は高遠塗工適性があるので、この方式でも、前述の塗布量領域で、抄紙速度 $600\text{ m}/\text{分} \sim 1800\text{ m}/\text{分}$ の範囲でオンマシン塗工することにより、ミストや泡の発生が少なく、効率よく、印刷用紙の吸水抵抗性を改良することが可能である。

【0075】また、本発明の表面サイズ剤を主成分とする塗工液は、ゲートロールコーティングによる高速塗工適性にも優れている。例えば、酸化澱粉を単独でゲートロールコーティングで塗工した場合、ミストや泡の発生があり、塗工品には、すじ状のパターンがかなり認められるに対し、本発明の表面サイズ剤を主成分とする塗工液を塗工した場合、ミストや泡の発生が少なく、そのようなすじ状のパターンがほとんど認められず、より均一に塗

18

ンコーティングが望ましいのは言うまでもない。

【0077】すなわち、本発明の表面サイズ剤は、新聞印刷用紙原紙に、塗布量 $0.1\text{ g}/\text{m}^2 \sim 0.3\text{ g}/\text{m}^2$ の範囲（片面当たり）で、ゲートロールコーティングにより両面塗工すればよい。

【0078】新聞印刷用紙の場合、用紙の表面が均一でなく、外添（特に、ゲートロールコーティング方式）により、比較的低塗布量領域で、用紙表面に吸水抵抗性のパリヤー層を設けることが困難であるとされている。しかしながら、本発明の表面サイズ剤は、抄紙速度 $600\text{ m}/\text{分} \sim 1800\text{ m}/\text{分}$ と生産性が高く、比較的低塗布量で、吸水抵抗性付与効果が認められるという優れた特徴がある。

【0079】本発明の表面サイズ剤を含有する塗工層を、印刷用紙表面に設けても、摩擦係数の低下は認められない。例えば、一般に、アニオニ性スチレン／酸モノマー共重合体は、サイズプレスにより紙に塗工した場合、その塗工紙の動／静摩擦係数を低下させることが知られている。しかし、本発明の表面サイズ剤は、そのような傾向は認められず、特に、防滑剤を配合させる必要はない。新聞印刷用紙に適用した場合、製造される新聞印刷用紙の動摩擦係数は、 $0.4 \sim 0.7$  の範囲にあることが望ましい。

【0080】本発明の表面サイズ剤は、フェルト面の方がワイヤ一面と比較して、少ない塗布量で、吸水抵抗性を向上させることができるのである。

【0081】本発明の表面サイズ剤を使用した新聞印刷用紙は、吸水抵抗性を広い範囲でコントロールすることができる。印刷時に使用される各種インクに幅広く対応することができる。例えば、油性インク中に湿し水を混入させたエマルジョンインクなどの特殊インク、水なし平版用のタック性の高いインクなどへの対応も考えられる。

【0082】前述したように、新聞印刷用紙の改良は、一般的上質系印刷用紙と比較して、困難である。そのため、一般印刷用紙用の技術を、新聞印刷用紙用の技術に直接転用するには無理がある。しかしながら、逆に、新聞印刷用紙用の技術を一般印刷用紙用の技術に転用するのは、比較的容易である。それ故、本発明の表面サイズ剤は、新聞印刷用紙に限らず、一般印刷用紙に適用することも可能であり、新聞印刷用紙の場合と、同様な結果（例えば、吸水抵抗性の改良、表面強度の改良など）を得ることができる。

【0083】本発明の表面サイズ剤を用いることにより、操業上の問題を生じやすい内添サイズを行うことな

(11)

特開平11-107190

19

剤)を、印刷用紙原紙に、 $0.05\text{ g}/\text{m}^2 \sim 2.0\text{ g}/\text{m}^2$ の範囲(片面当たり)の塗布量領域で、ゲートロールコーラー等によって塗工することにより、吸水抵抗性を改良した用紙を得ることが可能であり、また、本発明の組成物を、新聞印刷用紙原紙に、 $0.1\text{ g}/\text{m}^2 \sim 0.3\text{ g}/\text{m}^2$ の範囲(片面当たり)の塗布量領域で、ゲートロールコーラー等によって塗工することにより、吸水抵抗性、表面強度及び剥離性の3者をバランスよく改良した高速オフセット印刷に適した新聞印刷用紙を得ることができる。

【0085】その理由については、明確な理由は、未だ解明されていないが、以下のように推定される。

【0086】本発明の表面サイズ剤は、原紙に塗工、次いで乾燥される際、成分Aは浸透性をコントロールする。一方、成分B並びに成分Cは疎水性をコントロールする。また、成分Aと成分B並びに成分Cは、吸水抵抗性をコントロールすることが可能な疎水性コンプレックス被膜を形成するためだと考えられる。すなわち、成分A(カチオン性を有するPAM)及び成分B(疎水性基を有するアニオン性水溶性ポリマー)、成分C(アニオニン性の置換基を有する疎水性化合物)が、イオン的なコンプレックス及び疎水的コンプレックスを形成し、ついには疎水性置換基を外側に向けて配向した被膜を作り、紙表面に疎水性バリアー層が得られるものと考えられる。すなわち、ウェッピングの乾燥工程において加熱によって脱アンモニア過程を経て、成分Cと成分Bとは強力な疎水的コンプレックス(ステレン基とアビエチン酸骨格)を形成し、さらに吸水抵抗性の向上を促進する。疎水性の点だけから言えば、成分B及び成分Cだけでも吸水抵抗性を向上させることができると考えられるが、成分Aが、裏表面上で、成分B及び成分Cを、イオン的、あるいは化学的面などから効果的に保持しているために、少量でも被膜形成(言い換えれば、吸水抵抗性向上)に非常に有利に働いていると考えられる。

【0087】また、成分Aは、イオン的保持性能や高速塗工適性の他に、表面強度の向上にも大きく寄与していると考えられる。

【0088】

【実施例】以下、本発明を、合成例、実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、説明中、部及びパーセントは、それぞれ重量部及び重量パーセントを示す。

【0089】(各種PAMの合成:成分A)

【合成例1】 A-1の合成

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジメチルア

20

\*に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85°Cで1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(A-1)を得た。このポリマーの重合平均分子量は、74万であった。

【0090】[合成例2] A-2の合成

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(7.8g)、40%アクリルアミド水溶液(168.6g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60°Cまで10加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85°Cで1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(A-2)を得た。このポリマーの重合平均分子量は、74万であった。

【0091】[合成例3] A-3の合成

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(5.2g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60°Cまで20加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85°Cで1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(A-3)を得た。このポリマーの重合平均分子量は、104万であった。

【0092】[合成例4] A-4の合成

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロビルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(9.4g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60°Cまで30加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85°Cで1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(A-4)を得た。このポリマーの重合平均分子量は、105万であった。

【0093】[合成例5] A-5の合成

還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロビルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(9.4g)、イタコン酸(2.6g)、40%アクリルアミド水溶液(170.4g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60°Cまで40加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85°Cで1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(A-5)を得た。このポリマーの重合平均分子量は、56万であった。

【0094】(疎水性置換基を有するアニオニン性共重合

(12)

特開平11-107190

21

## B-3：スチレン・アクリル酸共重合体

22

重合平均分子量=39000

(酸化値=230)

【0095】(塗布液の調製：成分A+成分B+成分C)本発明に該当する台成した各種PAMの水溶液(成分A)と疎水性置換基を有するアニオン性共重合体のアンモニア水溶液(成分B)を、また樹脂酸(成分C)を所定の比率で加え、溶解することにより、簡単に本発明の塗工用サイズ剤の塗工原液液を調製することができる。混合した時に、エマルジョン化した溶液や不溶性の沈殿物を生じる塗布液は、本発明では好ましくなく、長時間ロールを通過して間にガムアップする可能性がある。

【0096】(新聞印刷用紙原紙の製造)DIP(脱墨パルプ)35部、TMP(サーモメカニカルパルプ)30部、GP(グランドパルプ)20部、KP(クラフトパルプ)15部の割合で混合溶解し、フリーネスを200に調製した混合パルプをベルベットフォーマー型抄紙機にて、抄紙速度1050m/分で抄紙し、未サイズ、ノーカレンダーの新聞印刷用紙原紙を得た。この原紙は、坪量43g/m<sup>2</sup>、密度0.65、白色度51%、平滑度50秒、静摩擦係数0.45、動摩擦係数0.55であり、吸水抵抗性以外の紙質(例えば、強度など)は、一般的新聞印刷用紙と同等であった。また、この原紙は、内添サイズ剤を含まず、吸水抵抗性は点滴吸水度法で、5~7秒であった。

【0097】(新聞印刷用紙の製造)

【実施例1~6】A成分としてカチオン性を有するPAMの水溶液(A-3)に、B成分としてスチレン・アクリル酸重合体(B-3)のアンモニウム塩の水溶液を、配合比1:1(固形分重量比)となるように加え、さらに、C成分として、C-1:アビエチン酸、C-2:デヒドロアビエチン酸、C-3:ハートルロジンを成分A、Bの合計に対して5%添加して、混合溶解し、希釈して塗布液(固形分濃度1~4%)を調製した。また、スチレン・アクリル酸重合体(B-3)の水溶液にBの合計に対してC-1:アビエチン酸、C-2:デヒドロアビエチン酸、C-3:ハートルロジンを5%添加して、混合溶解し、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0098】[比較例1]カチオン性を有するPAMの水溶液(A-2)に、スチレン・アクリル酸重合体(B-3)のアンモニウム水溶液を、配合比1:1(固形分重量比)で加え、混合溶解し、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、

液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0100】[比較例3]ロジン・エマルジョン(商品名:サイズペインSPN-773、荒川化学(株)製)の液を、所定濃度に調整し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0101】[比較例4]ロジン・エマルジョン(商品名:サイズペインNT-80、荒川化学(株)製)の液を、所定濃度に調整し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0102】[比較例5]カチオン性を有するPAMの水溶液(A-3)を、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0103】[比較例6]スチレン・アクリル酸重合体(B-1)のアンモニウム塩の水溶液を、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0104】[比較例7]スチレン・アクリル酸重合体(B-2)のアンモニウム水溶液を、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0105】[比較例8]スチレン・アクリル酸重合体(B-3)のアンモニウム水溶液を、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0106】[比較例9]アビエチン酸(C-1)を希薄アンモニウム水溶液に溶解し、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、ス

(13)

特開平11-107190

23

布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0108】[比較例11] ハートルロシン(C-3)を希薄アンモニウム水溶液に溶解し、希釈して塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0109】[比較例12] カチオン性を有するPAM(A-3)のアンモニウム水溶液にアピエチン酸(C-1)、Bに対して10%添加して、混合溶解し、希釈して添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0110】[比較例13] カチオン性を有するPAMの水溶液(A-3)のアンモニウム水溶液にデヒドロアピエチン酸(C-2)、Bに対して10%添加して、混合溶解し、希釈して添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0111】[比較例14] カチオン性を有するPAMの水溶液(A-3)のアンモニウム水溶液にハートルロシン(C-3)、Bに対して10%添加して、混合溶解し、希釈しを添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、マイヤーバーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0112】実施例1～6、比較例1～14の新聞印刷用紙について、下記の項目について検討し、結果を表1に示した。

・発泡性：塗工液をミキサーで1分間攪拌後、発生する泡の量、○：少ない、△：やや多い、×：多い、で評価した。

・塗工適性：マイヤーバーにおける塗工性を、○：良い、△：やや良い、×：悪い、ゲル化：流動性がない、で評価した。

・点滴吸水度の測定：Japan TAPPI No.33(吸水速度試験方法)に準じて、滴下水量1μlで測定した。なお、点滴吸水度において、「>1200は、点滴吸水度が1200秒以上であること」を示す。

【0113】

【表1】

(13)

24

表1

	塗布濃度 (%)	点滴吸水度 (秒)	発泡性	塗工適性
実施例1	1	>1200	○	○
実施例2	1	>1200	○	○
実施例3	1	>1200	○	○
実施例4	2	>1200	○	○
実施例5	2	>1200	○	○
実施例6	2	>1200	○	○
比較例1	1	226	○	○
比較例2	2	10	△	×
比較例3	2	12	△	×
比較例4	2	13	△	×
比較例5	2	19	○	○
比較例6	4	18	×	×
比較例7	4	18	×	×
比較例8	4	13	×	×
比較例9	2	>1200	×	△
比較例10	2	>1200	×	△
比較例11	2	>1200	×	△
比較例12	2	25	×	×
比較例13	2	34	×	×
比較例14	2	20	×	×

【実施例7】カチオン性を有するPAMの水溶液(A-4)に、ステレン・アクリル酸重合体(B-3)のアンモニウム塩の水溶液、さらにデヒドロアピエチン酸(C-2)を配合比1:1:0.05(固形分重合比)となるように加え、溶解し、希釈して固形分濃度2.82%の塗工液を調製した。得られた塗工液を、新聞印刷用紙原紙(坪重:43g/m<sup>2</sup>、点滴吸水度:9秒)のF面に、ゲートロールコーナーを用いて、塗布した。1050m/minのゲートロールコーナー塗工でも、ミストが全く発生しなかった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0114】[実施例8] カチオン性を有するPAMの水溶液(A-5)に、ステレン・アクリル酸重合体(B-3)のアンモニウム塩の水溶液を、配合比1:1(固形分重合比)で加え、さらに、ガムロジンを成分A、Bの合計に対して10%添加して、混合溶解し、希釈して固形分濃度3.0%の塗工液を調製した。得られた塗工液を、実施例7で使用した新聞印刷用紙原紙のF面に、実施例7と同様にゲートロールコーナーを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0115】[比較例15] カチオン性を有するPAMの水溶液(A-4)に、ステレン・アクリル酸重合体

(14)

特開平11-107190

25

50m/minのゲートロールコーテー塗工でも、ミストが全く発生しなかった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0116】〔比較例16〕酸化デンプン（商品名：SK-20、日本コーンスターク（株）製）の糊液に、ステレン・アクリル酸系表面サイズ剤（商品名：コロバールM-150-9、星光化学工業（株）製）の水溶液を、配合比5:2（固体分重量比）で加え、固体分濃度6.0%塗布液を調製した。得られた塗布液を、実施例7で使用した新聞印刷用紙原紙のF面に、実施例7と同様にゲートロールコーテーを用いて、塗布した。しかしながら、ゲートロール塗工時の塗工材料の泡立ちは著しく、塗工適性には問題があった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0117】〔比較例17〕カチオン化デンプン（商品名：CATO 302、ナショナルスタークアンドケミカル（株）製）の糊液に、ポリマレイン酸ナトリウム塩の水溶液、さらにアルキルケテンダイマー（商品名：A-8、荒川化学工業（株）製）の分散液を配合比が10:1:1（固体分重量比）となるように添加し、固体分濃度5.5%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、実施例7で使用した新聞印刷用紙原紙のF面に、実施例7と同様にゲートロールコーテーを用いて、塗布を試みた。しかしながら、塗工時の塗工材料の泡立ちは著しく、長時間のゲートロールコーテーによる塗工はできなかった。短時間の塗工で得られた塗工品について、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0118】実施例7～比較例15～17の新聞印刷用紙について下記の項目について測定を行い、結果を表2に示した。

【0119】・塗布量の測定：ケルダール法により含有窒素量を求め、換算した。

・点滴吸水度の測定：前述したようにJapan TAPPI No.33に従った。なお、点滴吸水度において、「>300は、点滴吸水度が300秒以上であること」を示す。

・接触角の測定：前述したように滴下水滴5μlで滴下5秒後の接触角を測定した。

・ねっぱり強度の測定：新聞印刷用紙を4cm×6cm\*

表2

26

\*に2枚切り取り、塗工面を温度20°Cの水に5秒間浸せき後、塗工面同士を密着させた。外側両面に新聞印刷用紙原紙を重ね、50kg/m<sup>2</sup>の圧力でロールに通し、25°C、60%RHで2時間調湿した。3×5cmの試験片とした後、引っ張り試験機で、引っ張り速度30mm/minの条件下測定を行った。測定値が大きいほど、剥がれにくく（逆の言い方をすると、粘着性が強い）ことを意味する。本発明の新聞印刷用紙では、ねっぱり強度が15.0g/3cm以下のものを、「剥離性が良好である」とした。なお、「破れた。」は、引っ張り試験機でサンプルを剥離させる際、接着面で剥離が起こらずに、サンプル自体の間に剥離現象が起つたことを意味する。言い換えれば、この測定法では測定できないほど、粘着性が高いことを意味している。

・表面強度の測定：表面強度は、2種類の測定方法、すなわちブリューフハウ印刷試験機による印刷強度の測定、およびFRT（Fiber rising test）の測定を行い、測定値が両方とも良いものを「表面強度に優れている」とした。

20 表面強度A（ブリューフハウ印刷試験機による印刷強度）ブリューフハウ印刷試験機のゴムロールに紅インキ（大日本インキ化学工業（株）製）をのせ、新聞印刷用紙（印刷面積：4cm×20cm）に、印圧：15N/m、印刷速度：6.0m/sで塗布した。塗工におけるゴムロールと新聞印刷用紙が剥がれる際の繊維の立上がりの個数を、顕微鏡で測定した。測定値が小さいほど、表面強度が強いことを意味する。本発明では、繊維の立上がりの個数が20個以下を「表面強度に優れている」とした。

表面強度B（FRT）

30 新聞印刷用紙をマシーン方向に、300mm×幅35mmに切り取り、表面解析装置FIBR 1000（Fibro system AB製）を用いて、一定面積（1m<sup>2</sup>）における繊維の0.1mmより長い毛羽立ちの数を求めた。測定値が小さいほど、表面強度が優れていることを示している。本発明の新聞印刷用紙では、1m<sup>2</sup>当たりの毛羽立ちの数が22個以下のものを、「表面強度に優れている」とした。

【表2】

	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	点滴吸水度 (秒)	接触角 (度)	ねっぱり強度 (g/3cm)	表面強度A (個)	表面強度B (個)
実施例7	0.098	84		20	18	20
実施例8	0.820	>300	91	1.4	15	18
比較例15	0.112	34		1.8	18	21
比較例16	0.540	12	70	破れた	9	12

(15)

特開平11-107190

27

比が1:1:0.01(固形分重量比)となるように加え、溶解し、希釈して固形分濃度2.8%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、上質紙(坪量:78g/m<sup>2</sup>、点滴吸水度:9秒)に、ゲートロールコーティングを用いて、塗布した。1200m/minのゲートロールコーティング塗工でも、ミストが発生しなかった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、印刷用紙を得た。

塗布量: 0.20g/m<sup>2</sup>

点滴吸水度: >300秒、接触角: 91度、表面強度A: 17、表面強度B: 19

【0120】〔実施例10〕カチオン性を有するPAMの水溶液(A-4)に、ステレン・アクリル酸共重合体(B-3)のアンモニウム塩の水溶液、さらにデヒドロアビエチン酸を配合比が1:1:0.01(固形分重量比)となるように加え、溶解し、希釈して固形分濃度2.8%の塗布液を調製した。得られた塗布液を、上質紙(坪量:78g/m<sup>2</sup>、点滴吸水度:9秒)に、ゲートロールコーティング塗工でも、ミストが全く発生しなかった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、印刷用紙を得た。\*20

10

28

\* 塗布量: 0.22g/m<sup>2</sup>

点滴吸水度: >300秒、接触角: 92度、表面強度A: 17、表面強度B: 19

【0121】

【発明の効果】3成分もしくは2成分からなる処方の新規高速塗工用サイズ剤の開発によって少量の塗布量で高いサイズ効果が得られるようになった。本発明の高速塗工用サイズ剤(表面サイズ剤)をゲートロールコーティングで塗工することにより、吸水抵抗性が大幅に改良され、かつ表面強度、および剥離性をバランスよく有した印刷用紙を高速抄紙で得ることが可能となった。特に、新聞印刷用紙においては、高速オフセット印刷に適したもののが得られる。また、本発明の新聞印刷用紙では、内添サイズを施さなくとも、本発明の高速塗工用サイズ剤(表面サイズ剤)を外添のみにより、吸水抵抗性を付与させることができ、薬品の内添に伴う諸問題の解決を図ることも可能である。さらに、本発明の高速塗工用サイズ剤(表面サイズ剤)の塗布量、配合比、材料の種類などを任意に変えることにより、幅広い品種に内添方式より低成本で対応することも容易である。

フロントページの続き

(72)発明者 上堀 由紀子

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙  
株式会社中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**